






FAST-SPUN FILAMENTS BASED ON POLYCAPROLACTAM AND PROCESS FOR PRODUCING THEM**Publication number:** WO9325736 (A1)**Publication date:** 1993-12-23**Inventor(s):** MATTHIES PAUL [DE]; HAHN KARL [DE]; MELL KARLHEINZ [DE]; SAUER THOMAS [DE]; WEINERTH KLAUS [DE]; LAUN MARTIN [DE]; HABERKORN HERBERT [DE]**Applicant(s):** BASF AG [DE]; MATTHIES PAUL [DE]; HAHN KARL [DE]; MELL KARLHEINZ [DE]; SAUER THOMAS [DE]; WEINERTH KLAUS [DE]; LAUN MARTIN [DE]; HABERKORN HERBERT [DE]**Classification:****- International:** C08G69/14; C08G69/16; D01F6/60; D01F6/90; C08G69/00; D01F6/60; D01F6/88; (IPC1-7): D01F6/60**- European:** C08G69/16; D01F6/60**Application number:** WO1993EP01304 19930525**Priority number(s):** DE19924218719 19920606**Also published as:** SK150994 (A3) SK283532 (B6) RU2114939 (C1) LV10794 (B) LT3089 (B)

more >>

Cited documents: EP0462476 (A1) US3386967 (A)

Abstract not available for WO 9325736 (A1)

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : D01F 6/60	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/25736 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Dezember 1993 (23.12.93)		
<table style="width: 100%; border: none;"><tr><td style="width: 50%; vertical-align: top;">(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/01304 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. Mai 1993 (25.05.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 18 719.2 6. Juni 1992 (06.06.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38, D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : MATTHIES, Paul [DE/DE]; Truebnerstrasse 59, D-6900 Heidelberg (DE). HAHN, Karl [DE/DE]; Salierstrasse 3, D-6701 Maxdorf (DE). MELL, Karlheinz [DE/DE]; Dackheimer Strasse 2, D-6700 Ludwigshafen (DE). SAUER, Thomas [DE/DE]; Stahlberger Strasse 3, D-6716 Dirmstein (DE). WEINERTH, Klaus [DE/DE]; Triftbrunnen Weg 49, D-6730 Neustadt (DE). LAUN, Martin [DE/DE]; Duererstrasse 22, D-6700 Ludwigshafen (DE). HABERKORN, Herbert [DE/DE]; Oberer Bergelweg 5, D-6718 Gruenstadt (DE).</td><td style="width: 50%; vertical-align: top;">(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; Carl-Bosch-Strasse 38, D-67056 Ludwigshafen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CZ, DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR, KZ, LK, LU, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SK, UA, US, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></td></tr></table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/01304 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. Mai 1993 (25.05.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 18 719.2 6. Juni 1992 (06.06.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38, D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : MATTHIES, Paul [DE/DE]; Truebnerstrasse 59, D-6900 Heidelberg (DE). HAHN, Karl [DE/DE]; Salierstrasse 3, D-6701 Maxdorf (DE). MELL, Karlheinz [DE/DE]; Dackheimer Strasse 2, D-6700 Ludwigshafen (DE). SAUER, Thomas [DE/DE]; Stahlberger Strasse 3, D-6716 Dirmstein (DE). WEINERTH, Klaus [DE/DE]; Triftbrunnen Weg 49, D-6730 Neustadt (DE). LAUN, Martin [DE/DE]; Duererstrasse 22, D-6700 Ludwigshafen (DE). HABERKORN, Herbert [DE/DE]; Oberer Bergelweg 5, D-6718 Gruenstadt (DE).	(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; Carl-Bosch-Strasse 38, D-67056 Ludwigshafen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CZ, DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR, KZ, LK, LU, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SK, UA, US, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/01304 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. Mai 1993 (25.05.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 18 719.2 6. Juni 1992 (06.06.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38, D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : MATTHIES, Paul [DE/DE]; Truebnerstrasse 59, D-6900 Heidelberg (DE). HAHN, Karl [DE/DE]; Salierstrasse 3, D-6701 Maxdorf (DE). MELL, Karlheinz [DE/DE]; Dackheimer Strasse 2, D-6700 Ludwigshafen (DE). SAUER, Thomas [DE/DE]; Stahlberger Strasse 3, D-6716 Dirmstein (DE). WEINERTH, Klaus [DE/DE]; Triftbrunnen Weg 49, D-6730 Neustadt (DE). LAUN, Martin [DE/DE]; Duererstrasse 22, D-6700 Ludwigshafen (DE). HABERKORN, Herbert [DE/DE]; Oberer Bergelweg 5, D-6718 Gruenstadt (DE).	(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; Carl-Bosch-Strasse 38, D-67056 Ludwigshafen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CZ, DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR, KZ, LK, LU, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SK, UA, US, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>			
(54) Title: FAST-SPUN FILAMENTS BASED ON POLYCAPROLACTAM AND PROCESS FOR PRODUCING THEM (54) Bezeichnung: SCHNELLGESPONNENE FÄDEN AUF DER BASIS VON POLYCAPROLACTAM UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG (57) Abstract Filaments with a relative viscosity RV of 2.0 to 3.0 (measured at a concentration of 1 g of fibres per 100 ml in a 96 wt % sulphuric acid) based on polycaprolactam, obtainable by: (a) extruding a melt consisting essentially of caprolactam through a spinning nozzle to form caprolactam filaments; (b) cooling the filaments thus produced and (c) drawing the cooled filaments off at a rate of at least $[3600 + 1250 \cdot (3.0 - RV)]$ m/min, the polycaprolactam used being produced in the presence of at least one bicarboxylic acid from the group: C ₄ -C ₁₀ -alkane bicarboxylic acids, C ₅ -C ₈ -cycloalkane bicarboxylic acids, benzole and naphthalene bicarboxylic acids which may have up to two sulphonate acid groups and whose carboxylic acid groups are not adjacent, N-C ₁ -C ₆ -alkyl-N,N-di(C ₄ -C ₁₀ -alkane carboxylic acid)amine, 1,4-piperazine-di(C ₁ -C ₁₀ -alkane carboxylic acid), and a process for producing these filaments, their use for the production of fibers and flat products, and fibres and flat products made of these filaments. (57) Zusammenfassung Fäden mit einer relativen Viskosität RV von 2,0 bis 3,0 (gemessen bei einer Konzentration von 1 g Fäden pro 100 ml in 96 gew.-%iger Schwefelsäure) auf der Basis von Polycaprolactam, erhältlich durch (a) Extrudieren einer im wesentlichen aus Polycaprolactam bestehenden Schmelze durch eine Spinnöse, so daß Polycaprolactamfilamente gebildet werden; (b) Abkühlen der so hergestellten Filamente und (c) Abziehen der abgekühlten Filamente mit einer Geschwindigkeit von mindestens $[3600 + 1250 \cdot (3,0 - RV)]$ m/min, und wobei das verwendete Polycaprolactam in Gegenwart von mindestens einer Dicarbonsäure ausgewählt aus der Gruppe aus C ₄ -C ₁₀ -Alkandicarbonsäuren, C ₅ -C ₈ -Cycloalkandicarbonsäuren, Benzol- und Naphthalindicarbonsäuren, die bis zu zwei Sulfonsäuregruppen tragen können und deren Carbonsäuregruppen nicht benachbart sind, N-C ₁ -C ₆ -Alkyl-N,N-di(C ₄ -C ₁₀ -alkancarbonsäure)amin, 1,4-Piperazin-di(C ₁ -C ₁₀ -alkancarbonsäure) hergestellt wurde, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Fäden, deren Verwendung zur Herstellung von Fasern und Flächengebilden sowie Fasern und Flächengebilde aus diesen Fäden.				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakische Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Sowjet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	TC	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

Schnellgesponnene Fäden auf der Basis von Polycaprolactam und Verfahren zu ihrer Herstellung

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Fäden mit einer relativen Viskosität RV von 2,0 bis 3,0 (gemessen bei einer Konzentration von 1 g Fäden pro 100 ml in 96 gew.-%iger Schwefelsäure) auf der Basis von Polycaprolactam, erhältlich durch

(a) Extrudieren einer im wesentlichen aus Polycaprolactam bestehenden Schmelze durch eine Spinn Düse, so daß Polycaprolactam-filamente gebildet werden;

(b) Abkühlen der so hergestellten Filamente und

(c) Abziehen der abgekühlten Filamente mit einer Geschwindigkeit von mindestens $[3600 + 1250 \cdot (3,0 - RV)]$ m/min, und

wobei das verwendete Polycaprolactam in Gegenwart von mindestens einer Dicarbonsäure ausgewählt aus der Gruppe aus

- C_4 - C_{10} -Alkandicarbonsäuren,
- 25 - C_5 - C_8 -Cycloalkandicarbonsäuren,
- Benzol- und Naphthalindicarbonsäuren, die bis zu zwei Sulfonsäuregruppen tragen können und deren Carbonsäuregruppen nicht benachbart sind,
- N - C_1 - C_6 -Alkyl- N,N -di(C_4 - C_{10} -alkancarbonsäure)amin,
- 30 - 1,4-Piperazin-di(C_1 - C_{10} -alkancarbonsäure)

hergestellt wurde.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Fäden, deren Verwendung zur Herstellung von Flächengebilden, sowie Flächengebilde aus diesen Fäden.

Beim Schnellspinnen von Polyamiden werden im allgemeinen die aus der Spinn Düse austretenden Fäden mit Geschwindigkeiten von über 3000 m/min von der Düse abgezogen, während man beim konventionellen Spinnen mit Abzugsgeschwindigkeiten in der Regel von maximal etwa 1200 m/min arbeitet.

Im Vergleich zum konventionellen Spinnen bietet das Schnellspinnen im allgemeinen den Vorteil einer höheren Produktivität. In einigen Fällen, speziell bei Polycaprolactam, kann man unter Umständen den Verfahrensschritt der Verstreckung einsparen. Des

weiteren ist beim Schnellspinnen von Vorteil, daß die Verspinnung und Aufspulung in der Regel weniger stark vom Feuchtigkeitsgehalt und von der Temperatur der umgebenden Raumluft abhängen als beim konventionellen Spinnen. Ferner ist in der Regel die Lagerfähigkeit der aufgespulten Fäden bis zur Weiterverarbeitung gegenüber konventionell gesponnenen Fäden verbessert. Darüberhinaus eignen sich schnellgesponnene Fäden im allgemeinen besonders gut für die Strecktexturierung, das Streckschären und Streckschlichten.

- 10 Unter Strecktexturierung versteht man das Verstrecken und die Texturierung in einem Arbeitsgang, wobei man bei der Texturierung eine spezielle Faserstruktur durch eine richtungsgebundene Orientierung der Makromoleküle erzeugt. Hierdurch erreicht man im allgemeinen eine höhere Elastizität, Volumendeckkraft und Wärmeisolation im Vergleich zu glatten Fäden. Zur besseren Weiterverarbeitung können solche Fäden nachgeölt und/oder verwirbelt werden.

- Zur Herstellung von Kettwirkwaren oder Webwaren muß eine Vielzahl von Fäden parallel nebeneinander als Kette in der Kettwirkmaschine bzw. dem Webstuhl vorgelegt werden. Zu diesem Zweck werden mehrere hundert bis mehrere tausend Fäden gemeinsam auf einen sog. Baum aufgespult. Dabei werden die Fäden häufig zur Erzielung eines verbesserten Fadenschlusses und einer verbesserten Weiterverarbeitbarkeit verwirbelt, nachgeölt, paraffiniert oder geschlichtet. Mehrere solcher Bäume könne in einem weiteren Schritt zur Vermehrung der Fadenzahl assembliert werden. Die Herstellung eines (Teil-)Kettbaumes kann mit einer gemeinsamen Verstreckung der gesamten Fadenschar kombiniert werden (Streckschären), desgleichen das Schlichten einer Fadenschar (Streckschlichten), wobei bei den Fäden bessere Gleiteigenschaften und ein besserer mechanischer Schutz durch eine Umhüllung mit dem Schlichtemittel verliehen werden.

- Die Verstreckung kann auch in bekannter Weise an die Verspinnung angeschlossen oder in diese integriert sein ("on line").

- In der EP-B 201,189 wird ein Schmelzspinnverfahren zur Herstellung von Polyamidfilamenten beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein geschmolzenes Polymergemisch, das ein niedermolekulares Zusatzmittel wie Wasser enthält, mit einer relativen Viskosität von 2,0 bis 3,0 (gemessen in 96 gew.-%iger Schwefelsäure) extrudiert, die gebildeten Filamente abkühlt und die abgekühlten Filamente mit einer Geschwindigkeit von mehr als 3200 m/min abzieht. Fäden aus Polycaprolactam, das in Gegenwart einer als Kettenregler wirkenden Dicarbonsäure hergestellt wurde, werden nicht beschrieben.

3

In der DE-A 4,019,780 wird ein Verfahren zur Herstellung von Polycaprolactam in Gegenwart von Dicarbonsäuren, die als Kettenregler dienen, beschrieben. Aus dem dort beschriebenen Polycaprolactam (relative Viskosität $RV = 2,36$) hergestellte, bei einer

5 Abzugsgeschwindigkeit von 4250 m/min schnellgesponnene Fäden erweisen sich bezüglich der Fadenfestigkeit und der Bruchdehnung als vergleichbar zu Fäden nach dem Stand der Technik.

Ein Nachteil von schnellgesponnenen und aus diesen gewonnenen

10 verstreckten oder strecktexturierten Fäden besteht darin, daß sie im allgemeinen niedrigere Werte bezüglich der Höchstzugkraft aufweisen als entsprechende konventionell gesponnene, bis zur gleichen Höchstzugkraftdehnung verstreckte bzw. texturierte Fäden. Des weiteren ist die Zugkraftänderung bei der Dehnung der Fäden,

15 erhältlich durch Messen der Zugkraft in Abhängigkeit von der Längenänderung ("Zugkraft-Längenänderungskurve"), solcher schnellgesponnenen Fäden im allgemeinen nicht befriedigend groß, d.h. der Kurvenverlauf ist in der Regel zu flach.

20 Im Vergleich zu schnellgesponnenem Polyamid 66 (Polyhexamethylenadipinsäureamid) haben schnellgesponnene Polycaprolactamfäden nach der Strecktexturierung bei gleicher Höchstzugkraftdehnung ferner den Nachteil einer geringeren Kräuselbeständigkeit.

25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, schnellgesponnene Fäden auf der Basis von Polycaprolactam zur Verfügung zu stellen, die die oben genannten Nachteile nicht aufweisen. Insbesondere sollten Fäden mit einer größeren Zugkraftänderung (bezogen auf die Längenänderung), d.h. einer steileren Zugkraft-Längenänderungskurve, einer verbesserten Höchstzugkraft, und - bei textu-

30 rungskurve, einer verbesserten Höchstzugkraft, und - bei texturierten Fäden - einer verbesserten Kräuselbeständigkeit zur Verfügung gestellt werden.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Fäden gefunden.

35 Außerdem wurde ein Verfahren zur Herstellung dieser Fäden, deren Verwendung zur Herstellung von Flächengebilden, sowie Flächengebilden aus diesen Fäden gefunden.

40 Erfindungsgemäß verspinnt man eine Schmelze, die im wesentlichen das oben definierte Polycaprolactam enthält, wobei man die abgekühlten Filamente mit einer Geschwindigkeit von mindestens $[3600 + 1250 \cdot (3,0 - RV)]$ m/min, bevorzugt mindestens $[3800 + 1250 \cdot (3,0 - RV)]$ m/min, abzieht. Bei Spinnengeschwindigkeiten von größer als

45 $[3600 + 1250 \cdot (3,0 - RV)]$ m/min beobachtet man eine nicht zu erwartende Verbesserung der Höchstzugkraft. Dies äußert sich darin, daß je höher man die Spinnengeschwindigkeit oberhalb von $[3600 +$

4

- 1250 · (3,0 - RV)) m/min bei gegebenem RV wählt, desto größer der Zuwachs der Höchstzugkraft von derart gesponnen Fäden ist. Handelsübliches Polycaprolactam zeigt nach unseren Erfahrungen diesen Effekt entweder gar nicht oder nur in geringerem Maße (s. Vergleichsbeispiele). Der Effekt tritt nach den bisherigen Beobachtungen unterhalb einer Spinnengeschwindigkeit von [3600 + 1250 · (3,0 - RV)) m/min bei gegebenem RV nicht auf.

- Die Obergrenze der Spinnengeschwindigkeit liegt in der Regel nicht höher als 8000 m/min und hängt im wesentlichen von der Viskosität der zu verspinnenden Schmelze und der verwendeten Spinnvorrichtung ab.

- Die relative Viskosität RV des zu verspinnenden Polycaprolactams liegt in der Regel im Bereich von 2,0 bis 3,0 (gemessen bei einer Konzentration von 1 g des einzusetzenden Polycaprolactams pro 100 ml in 96 gew.-%iger Schwefelsäure bei 25°C), bevorzugt im Bereich von 2,3 bis 2,9. Ein Polycaprolactam mit einer RV größer als 3,0 ist in der Regel zu hochviskos, um noch schnell versponnen werden zu können, ein Polycaprolactam mit einer RV kleiner als 2,0 bildet im allgemeinen keine stabil zu verspinnenden Fäden.

- Die relative Viskosität RV der gesponnenen Fäden liegt erfindungsgemäß im Bereich von 2,0 bis 3,0 (gemessen bei einer Konzentration von 1 g des einzusetzenden Polycaprolactamfadens pro 100 ml in 96 gew.-%iger Schwefelsäure bei 25°C), bevorzugt im Bereich von 2,3 bis 2,9.

- Erfindungsgemäß setzt man Polycaprolactame ein, die in Gegenwart von mindestens einer Dicarbonsäure, die als Kettenregler wirksam ist, hergestellt wurden. Solche Polycaprolactame sind zum Teil beispielsweise aus der US-A 3,386,976 und der DE-A 40 19 780 bekannt. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polycaprolactame nimmt man bevorzugt in Anlehnung an das in der DE-A 40 19 780 beschriebene Einstufen-Verfahren vor.

- Zweckmäßig polymerisiert man Caprolactam in Gegenwart von Wasser als Initiator unter Mitverwendung von Dicarbonsäuren als Kettenregler bei einer Temperatur im Bereich von 230 bis 300, bevorzugt von 240 bis 290°C.

Geeignete Vorrichtungen zur Durchführung der Polymerisation sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in den DE-ASen 2,448,100, 1,495,198 und in der EP-B 20,946 beschrieben.

5

Das als Initiator verwendete Wasser setzt man im allgemeinen in einer Menge im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Caprolactam, ein.

- 5 Als Dicarbonsäuren verwendet man bevorzugt solche, die bei der hydrolytischen Polymerisation von Caprolactam als difunktionelle Kettenregler wirken und sich unter den Bedingungen der Polymerisation und der Verspinnung nicht zersetzen und auch nicht zu Verfärbungen oder anderen unerwünschten Erscheinungen führen. Des
- 10 weiteren sind solche Dicarbonsäuren ungeeignet, die beispielsweise durch die Bildung einer Ringstruktur kettenbegrenzend wirken können. Als Beispiele für ungeeignete Dicarbonsäuren seien Bernsteinsäure und Phthalsäure genannt, da sie durch Ringschluß kettenbegrenzend wirken können.
- 15 Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise
- C₄-C₁₀-Alkandicarbonsäuren wie Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Undecandisäure und Dodecandisäure, bevorzugt Adipinsäure,
- 20 C₅-C₈-Cycloalkandicarbonsäuren wie Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure, Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, bevorzugt Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure,
- 25 Benzol- und Naphthalindicarbonsäuren, die bis zu zwei Sulfonsäuregruppen, wobei hierunter auch die entsprechenden Alkalimetallsalze mitzuzählen sind, tragen können und deren Carbonsäuregruppen nicht benachbart sind, wie Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 5-Sulfoisophthalsäure, bevorzugt Terephthalsäure, Isophthalsäure und 5-Sulfoisophthalsäure, und deren Mischungen,
- 30 N-C₁-C₆-Alkyl-N,N-di(C₄-C₁₀-alkancarbonsäure)amin wie N-Methyl-N,N-di(capronsäure)amin, N-Methyl-N,N-di(essigsäure)amin,
- 35 1,4-Piperazin-di(C₁-C₆-alkancarbonsäure) wie 1,4-Piperazin-diessigsäure, 1,4-Piperazin-dipropionsäure, 1,4-Piperazin-dibutansäure, 1,4-Piperazin-dipentansäure, 1,4-Piperazin-dihexansäure, bevorzugt 1,4-Piperazin-diessigsäure und 1,4-Piperazin-dipropionsäure.
- 40 Fäden mit Dicarbonsäuren, die tertiäre Aminogruppen tragen, kann man im allgemeinen leicht mit anionischen Farbstoffen färben. Dies kann in einigen Fällen zur Erzielung besonders intensiver Farbtöne erwünscht sein.

Sulfonatgruppenhaltige Fäden kann man in der Regel gut mit kationischen Farbstoffen färben. Hingegen wird die Fähigkeit solcher Fäden mit anionischen Farbstoffen, die beispielsweise in vielen Lebensmitteln und Getränken vorkommen, zu reagieren, herabgesetzt, was in der Regel zu einer geringeren Anschmutzempfindlichkeit führt.

Zweckmäßig führt man die Dicarbonsäuren dem Kopf der Polymerisationszone zu, wobei für eine innige Durchmischung mit der polymerisierenden Schmelze gesorgt wird. Man kann die Dicarbonsäuren aber auch vor oder während der Polymerisation zusetzen.

Die Dicarbonsäuren setzt man in der Regel in Mengen im Bereich von 0,05 bis 0,6, insbesondere von 0,1 bis 0,5 Mol-%, bezogen auf Caprolactam, ein.

In einer weiteren Ausführungsform kann man neben den genannten Dicarbonsäuren als Kettenregler Diamine des Typs N,N-Di-(C₁-C₆-alkyl)amino-(C₂-C₁₂-alkyl)amin einsetzen, falls man eine Verbesserung der Anfärbbarkeit gegenüber anionischen Farbstoffen wünscht.

Beispielhaft seien genannt 2-Diethylamino-1-ethylamin, 6-Dimethylamino-1-hexylamin, 3-Dimethylamino-1-propylamin, 3-Diethylamino-1-propylamin, bevorzugt 3-Dimethylamino-1-propylamin, 3-Diethylamino-1-propylamin.

Vorzugsweise setzt man die Diamine des Typs N,N-Di-(C₁-C₆-alkyl)amino-(C₂-C₁₂-alkyl)amin in Mengen im Bereich von 0,05 bis 0,3, besonders bevorzugt von 0,1 bis 0,3 Mol-%, ein, bezogen auf Caprolactam. Die Verwendung von weniger als 0,05 Mol-% führt in der Regel zu keiner wesentlichen Verbesserung der Anfärbbarkeit, bei einer Menge von über 0,3 Mol-% wirkt sich im allgemeinen der kettenbegrenzende Effekt dieser Diamine zu stark aus.

In einer anderen Ausführungsform kann man neben den genannten Dicarbonsäuren als Kettenregler primäre Monoamine einsetzen, falls man eine Verringerung des Carboxylgruppengehaltes und eine Verbesserung der Schmelzstabilität des Produktes wünscht.

Als primäre Monoamine kommen C₄-C₁₂-Alkylamine und C₆-Aryl-C₁-C₄-alkylamine wie Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Undecyl-, Dodecylamin, Phenylmethyl-, Phenylethyl-, Phenylpropyl- und Phenylbutylamin in Betracht, vorzugsweise Hexylamin, Octylamin, Decylamin und Phenylethylamin.

Die primären Monoamine werden vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 0,5 Mol-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 0,4 Mol-%, bezogen auf Caprolactam, eingesetzt.

- 5 Im allgemeinen kann man die Polymerisation bei einem Druck im Bereich von 100 bis 2000 kPa durchführen. Eine besonders bevorzugte Ausführungsform besteht darin, daß man die Polymerisation kontinuierlich unter einem einheitlichen Druck von 100 bis 190, vorzugsweise von 100 bis 170 kPa, gemessen in der Dampfphase über
10 der Polymerisationszone, durchführt, wobei man einen Gehalt von 0,1 bis 0,5, insbesondere von 0,1 bis 0,4 Gew.-% an Wasser in der Schmelze aufrechterhält. Es versteht sich, daß die oben in die Reaktionszone eingeführte überschüssige Wassermenge in Abhängigkeit vom angewandten Druck fortlaufend abdestilliert wird, um den
15 vorgenannten Wassergehalt einzuhalten.

Die Polymerisationsdauer beträgt in der Regel 5 bis 20, bevorzugt 8 bis 12 Stunden, und richtet sich im wesentlichen nach den gewünschten Eigenschaften des Produkts.

20

Das Polycaprolactam entnimmt man der Polymerisationszone zweckmäßig am unteren Ende.

- Der Gehalt an chemisch gebundenen Dicarbonsäuren (bestimmbar
25 durch Hydrolyse des Polycaprolactams und anschließende Analyse) im extrahierten und getrockneten Endprodukt liegt in der Regel im Bereich von 5 bis 60 mMol/kg, bevorzugt von 10 bis 50 mMol/kg. Bei Werten unter 5 mMol/kg ergibt sich im allgemeinen nicht die gewünschte Verbesserung der Eigenschaften der beim Schnellspinnen
30 erhaltenen Fäden. Bei Werten über 60 mMol/kg ist es in der Regel nicht möglich, die zur Herstellung des Polymeren gewünschte relative Viskosität bzw. das gewünschte Molekulargewicht zu erreichen.

- 35 Enthält das Endprodukt zusätzlich chemisch gebundene Diamine, so liegt deren Gehalt im allgemeinen im Bereich von 5 bis 30 mMol/kg, bevorzugt von 10 bis 30 mMol/kg, wobei der Gehalt an chemisch gebundenen Dicarbonsäuren dann in der Regel im Bereich von 10 bis 50, bevorzugt von 15 bis 50 mMol/kg, liegt.

40

Den Gehalt des spinnfertigen Polycaprolactams an mit Wasser extrahierbaren Restmonomeren und Oligomeren wählt man im Bereich von 0 bis 2, vorzugsweise von 0 bis 1 Gew.-% Polycaprolactam.

45

Der Wassergehalt des spinnfertigen Polycaprolactams liegt in der Regel im Bereich unterhalb von 0,4, bevorzugt von 0,02 bis 0,15 Gew.-%.

- 5 Die erfindungsgemäßen unverwirbelten Fäden weisen in der Regel eine Höchstzugkraftdehnung im Bereich von 30 bis 100 %, bevorzugt von 40 bis 90 % auf. Durch Verwirbelung kann man die Höchstzugkraftdehnung gewünschtenfalls weiter absenken.
- 10 Das zu verspinnende Polycaprolactam sowie die daraus erhaltenen Fäden können übliche Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten. Deren Anteil beträgt in der Regel bis zu 5, vorzugsweise bis zu 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polycaprolactams.
- 15 Übliche Zusatzstoffe sind beispielsweise Stabilisatoren und Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Farbstoffe, Pigmente, Mattierungsmittel und Antistatika.
- 20 Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren sind z.B. sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinone, Phosphite und Abkömmlinge und substituierte Vertreter dieser Gruppe und Mischungen dieser Verbindungen, sowie Kupferverbindungen wie Kupfer-(I)-iodid und
- 25 Kupfer-(II)-acetat.
- Beispiele für UV-Stabilisatoren sind substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone, die man im allgemeinen in Mengen bis zu 1 Gew.-% einsetzen kann; ferner eignen sich
- 30 hierfür Mangan-(II)-Verbindungen.
- Geeignete Farbstoffe sind organische Pigmente und die üblichen Spinnfarbstoffe wie Chrom- oder Kupferkomplexverbindungen, anorganische Pigmente wie Titandioxid und Cadmiumsulfid, Eisenoxide
- 35 oder Farbrüße.
- Als Antistatika kann man die üblichen Stoffe, beispielsweise Polyalkylenoxide und Derivate davon einsetzen.
- 40 Die Zugabe der Zusatzstoffe kann man in jeder Stufe der Herstellung der erfindungsgemäßen Fäden durchführen, zweckmäßig gibt man die Stabilisatoren frühzeitig zu, um schon zu Beginn einen Schutz zu haben. In Übereinstimmung damit, gibt man im allgemeinen die Stabilisatoren schon während des Polymerisationsverfahrens zu,
- 45 soweit sie dieses Verfahren nicht stören.

Die erfindungsgemäßen Fäden kann man gewünschtenfalls in an sich bekannter Weise verstrecken, streckzwirnen, streckspulen, streckschären, streckschlichten und strecktexturieren.

Die Verstreckung zu sogenanntem Glattgarn kann dabei in ein und
5 demselben Arbeitsgang mit dem Schnellspinnen (sog. fully drawn yarn, "FDY", oder fully oriented yarn, "FOY"), oder in einem getrennten Arbeitsgang erfolgen. Das Streckschären, Streckschlichten und die Strecktexturierung führt man im allgemeinen in einem vom Schnellspinnen getrennten Arbeitsgang durch.

10

Die erfindungsgemäßen Fäden kann man in an sich bekannter Weise zu Fasern weiterverarbeiten. Flächengebilde können beispielsweise durch Weben, Wirken oder Stricken hergestellt werden.

15 Die erfindungsgemäßen schnellgesponnenen Fäden haben gegenüber Fäden des Standes der Technik den Vorteil, daß sie eine verbesserte Höchstzugkraft, einen steileren Zugkraft-Längenänderungsverlauf sowie eine verbesserte Kräuselbeständigkeit aufweisen. Des weiteren besitzen die erfindungsgemäßen Fäden nach den bishe-
20 rigen Beobachtungen eine geringere Anzahl an Streckfehlern gegenüber bislang bekannten schnellgesponnenen Polycaprolactam-Fäden.

Die weiteren Untersuchungen haben ergeben, daß sich das erfindungsgemäß verwendete Polycaprolactam durch eine verminderte Ela-
25 stizität der Schmelze auszeichnet und bei der Fadenbildung eine spezielle Kristallmorphologie entwickelt. Es wird vermutet, daß die verbesserten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Fäden mit dem speziellen elastischen Verhalten der Polymerschmelze und mit der speziellen Morphologie der Fäden in Zusammenhang stehen.

30

Beispiele

Zur Herstellung von Polycaprolactam wurde ein VK-Rohr mit mechanisch durchmischter erster Reaktionszone nach EP-A 20,946 verwen-
35 det. Das VK-Rohr hatte ein Füllvolumen von 340 l und wurde mit einem Wärmeträgeröl beheizt.

Die Relative Viskosität RV des Polycaprolactams bzw. der versponnenen Fäden wurde bei einer Konzentration von 1 g pro 100 ml in
40 96 gew.-%iger Schwefelsäure bei 25°C bestimmt.

Der Restfeuchtegehalt wurde nach der Dampfdruckmethode mit dem Ackermann-Gerät bestimmt.

45 Der Gehalt an chemisch gebundener Dicarbonsäure und chemisch gebundenem Diamin errechnet sich aus der Zugabemenge. Man kann den Gehalt auch durch Hydrolyse des Polycaprolactams in verdünnter

Mineralsäure und anschließende Analyse des so erhaltenen Gemischs bestimmen.

Zur Charakterisierung der Schmelze-Elastizität des Polycaprolactams wurde die bei oszillatorischer Scherung bestimmte Elastische Nachgiebigkeit J_e der erfindungsgemäß mit Dicarbonsäure-geregelten Proben auf die Nachgiebigkeit $J_{e,Ref}$ von Propionsäure-geregelten Standardprodukten gleicher Viskosität bezogen.

- 10 Die Messungen wurden mit einem Rheometrics Dynamic Spectrometer RDS2 (Fa. Rheometrics) unter Verwendung einer Platte-Platte-Anordnung (Radius 25 mm, Abstand 1 mm) bei einer Temperatur von 250°C und einer Scheramplitude von 0,3 durchgeführt. Gemessen wurden der Speichermodul G' und der Verlustmodul G'' für Kreisfrequenzen von 0,3 rad/sec bis 100 rad/sec. In der Meßkurve wurde die Kreisfrequenz markiert, bei welcher der Verlustmodul gerade den Wert $G'' = 10^3$ Pa aufwies. Aus dem dazugehörigen Speichermodul G' berechnete sich die Nachgiebigkeit nach der Gleichung 1 zu

$$20 \quad J_e = G' / (G'')^2 = G' / 10^6 \text{ Pa}^2 \quad (\text{Gl. 1})$$

In analoger Weise wurde als Referenz für ein Propionsäure-geregeltes Produkt gleicher Viskosität die Nachgiebigkeit $J_{e,Ref}$ bestimmt. Schließlich wurde als relative Meßzahl R für die Schmelze-Elastizität das Verhältnis (Gleichung 2)

$$25 \quad R = J_e / J_{e,Ref} \quad (\text{Gl. 2})$$

berechnet. Letzteres stellt eine rheologische Kennzahl dar, die Unterschiede in der Elastizität der Schmelze mit sehr hoher Auflösung zu detektieren erlaubt.

Die Höchstzugkraftdehnung wurde mit einem Uster-Tensorapid-I-Meßgerät bestimmt, wobei die Einspannlänge bei vororientierten Fäden (POY) 200 mm, bei verstreckten und texturierten Fäden 500 mm betrug. Die Prüfzeit bis zum Bruch der Fäden lag im Bereich 20±2 Sekunden. Die Vorspannkraft betrug bei POY 0,025 cN/dtex, bei verstreckten Fäden 0,05 cN/dtex und bei texturierten Fäden 0,2 cN/dtex.

40 Die feinheitsbezogene Höchstzugkraft R_H wurde nach Gleichung 3 berechnet

$$45 \quad R_H = F_H / T_t \quad (\text{Gl. 3})$$

11

wobei F_H die Höchstzugkraft [cN] und Tt_v die Ausgangsfeinheit [dtex] bedeuten. Als Höchstzugkraft wurde der größte Wert bei den Höchstzugkraftdehnungs-Messungen verwendet.

- 5 Die Höchstzugkraftdehnung E_H wurde als Verhältnis der Längenänderung Δl bei Erreichen der Höchstzugkraft zur Ausgangslänge l_v der Meßprobe gemäß Gleichung 4 bestimmt:

$$E_H = \Delta l \cdot 100\% / l_v \quad (\text{Gl. 4})$$

10

wobei sich Δl aus der Differenz der Länge der Probe bei Höchstzugkraft, l_H , und der Ausgangslänge l_v errechnet.

- Parallel zu diesen Bestimmungen wurden Zugkraft-Längenänderungs-
15 diagramme aufgezeichnet.

Die Schärfefehler wurden mit einem Lindly Standard Yarn Inspector Series 1900 bei 600 m/min Schärfgeschwindigkeit ermittelt.

- 20 Die Einkräuselung der texturierten Fäden wurde nach DIN 53 840 bestimmt.

Die Kennkräuselung der texturierten Fäden wurde nach DIN 53 840 bestimmt.

25

Die Kräuselbeständigkeit der texturierten Fäden wurde nach DIN 53 840 bestimmt.

- Für einige ausgewählte Beispiele wurde die Morphologie der ges-
30 pinnenen Fäden mittels Röntgenkleinwinkelstreuung (RKWS) charakterisiert. Die RKWS-Messungen wurden in einer unter Vorvakuum stehenden Kiessig-Lochkammer durchgeführt. Die Blenden in der Kollimatorröhre waren 0,4 bzw. 0,3 mm im Durchmesser, der Abstand A zwischen Faserprobe und Röntgenplanfilm (AGFA-GEVAERT, Os-
35 ray M3) betrug 400 mm. Als Strahlenquelle diente eine mit 37 kV und 36 mA betriebene Cu-Röhre, deren mittels Graphit-Primärmonochromator selektierte $K\alpha$ -Linie (Wellenlänge $\lambda = 0,15418$ nm) für die Messungen verwendet wurde. Für die RKWS-Untersuchungen wurden die POY-Fäden über einen Rahmen gewickelt, wobei auf eine exakte
40 Parallellage der Einzelfäden geachtet wurde. Die 0,7 bis 1 mm dicken Faserbündel wurden vom Röntgenstrahl senkrecht getroffen, wobei die Faserachse vertikal stand. Die Belichtungszeit betrug 20 oder 40 h.

- 45 Die von der kristallin-amorphen Überstruktur der POY-Fäden herrührenden Meridianreflexe der RKWS-Filme wurden mit Hilfe eines Fotometers (Microdensitometer 3CS, Fa. Joyce Loebel) ausgewertet.

12

Die Meridianreflexe wurden dabei auf der durch das Meridianmaximum laufenden Parallelen zum Filmäquator unter Verwendung eines Graukeils der Schwärzung $D = 0,95$ abgetastet. Die Halbwertsbreite der resultierenden Fotometerkurve ist ein Maß für die Dicke

- 5 Λ_F der Kristallfibrillen senkrecht zur Faserachse. Für die laterale Kristalldicke Λ_F folgt angenähert:

$$10 \quad \Lambda_F \approx \lambda(\text{nm}) / B(\text{rad}) \quad (\text{Gl. 5})$$

wobei λ die Röntgenwellenlänge und $B(\text{rad})$ die in Bogenmaß gemessene Halbwertsbreite der Fotometerkurve sind. $B(\text{rad})$ ergibt sich aus der in mm gemessenen Halbwertsbreite $B(\text{mm})$ gemäß

15

$$B(\text{rad}) = B(\text{mm}) / A \cdot F \quad (\text{Gl. 6})$$

- 20 Hier ist A der Abstand zwischen Faserprobe und Röntgenfilm und F der Übersetzungsfaktor des Fotometers. Mit $A = 400 \text{ mm}$ und $F = 5$ wird Gl. 5

$$25 \quad \Lambda_F \approx [\lambda(\text{nm}) / B(\text{mm})] \cdot 2 \cdot 10^3 \quad (\text{Gl. 7})$$

- Zum Verspinnen wurde das Polycaprolactam in einem Extruder (Fa. Barmag 3E-24S, Schnecke 38 mm Durchmesser, $L/D=24$) aufgeschmolzen
 30 und durch Düsen (Lochzahl 12, Lochdurchmesser 0,20 mm, Kapillarlänge 0,40 mm) gepreßt. Die hierbei erhaltenen Fäden wurden zuerst durch einen Blasschacht (Höhe 1600 mm, Queranblasung 0,4 m/sec mit Luft von 22°C und 65% relativer Feuchtigkeit) und anschließend durch einen Fallschacht (Höhe 2000 mm) geleitet, auf
 35 einer Pilotspinnstelle der Fa. EMS-Inventa über 2 Galetten-Duos mit 150 mm Durchmesser abgezogen und mit einer Aufspulmaschine der Fa. Barmag SW 46 1S-900 aufgewickelt.

Der Abstand Düse-Öler betrug 1300 mm.

40

Die Verstreckung erfolgte kalt mit 740 m/min auf einer Streckzwirnmaschine (J5/10a, Fa. Rieter).

- Die Strecktexturierung wurde auf einer Barmag FK6L-10 Strecktexturiermaschine bei 600 bzw. 800 m/min durchgeführt.
 45

13

A Herstellung von Polycaprolactam

Beispiel 1

- 5 Geschmolzenes Caprolactam mit einem Gehalt von 0,5 Gew.-% Wasser und 0,53 Gew.-% Terephtalsäure als Kettenregler wurde dem VK-Rohr bei Normaldruck in der ersten Reaktionszone kontinuierlich unter Rühren zugeführt. Der Durchsatz betrug 25 kg/h. Gleichzeitig wurde eine Mischung aus 70 Gew.-% Polycaprolactam ($RV = 1,9$) und
- 10 30 Gew.-% Titandioxid (Anatas-Modifikation) in einer Menge von 225 g/h in die erste Polymerisationszone eingetragen. Die Temperatur der ersten Reaktionszone betrug 252°C. Die in weiteren Reaktionszonen freiwerdende Polymerisationswärme wurde durch entsprechende Kühlung mit innenliegenden Wärmeaustauschern abgeführt.
- 15 Die Temperatur der letzten Reaktionszone betrug 265°C.

Das Produkt hatte nach Extraktion mit siedendem Wasser und anschließender Trocknung eine Rel. Viskosität von 2,39, einen Gehalt an (chemisch gebundener) Terephtalsäure von 36 mMol/kg,

- 20 einen Restfeuchtegehalt von 0,046 Gew.-% und einen Titandioxidgehalt von 0,3 Gew.-%. Die elastische Nachgiebigkeit J_e betrug $8,3 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$ und die relative Maßzahl $R = 0,78$.

Beispiel 2

25

Caprolactam wurde mit 0,80 Gew.-% Terephtalsäure als Kettenregler analog zu Beispiel 1 polymerisiert. Der Durchsatz betrug 30 kg/h und die Dosierung der Titandioxid-Mischung 270 g/h. Die übrigen Versuchsbedingungen von Beispiel 1 wurden beibehalten.

30

Das Produkt hatte eine Rel. Viskosität von 2,32 und einen Gehalt an (chemisch gebundener) Terephtalsäure von 54 mMol/kg. Die Elastische Nachgiebigkeit J_e betrug $5,1 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$ und $R = 0,48$. Der Titandioxidgehalt betrug 0,3 Gew.-%, der Restfeuchtegehalt lag

- 35 bei 0,016 Gew.-%.

Beispiel 3

- Caprolactam mit einem Wassergehalt von 0,7 Gew.-% wurde mit 0,21
- 40 Gew.-% Terephtalsäure als Kettenregler bei einem Überdruck von 30 kPa analog zu Beispiel 1 polymerisiert. Der Durchsatz betrug 34 kg/h. Die Temperatur der ersten Reaktionszone wurde auf 240°C eingestellt. Es wurde kein Titandioxid zugesetzt.

45

14

Das Produkt hatte eine Rel. Viskosität von 2,71 und einen Gehalt an (chemisch gebundener) Terephtalsäure von 14 mMol/kg. Der Restfeuchtegehalt betrug 0,019 Gew.-%.

5 Beispiel 4

Caprolactam mit einem Wassergehalt von 0,6 Gew.-% wurde mit 0,29 Gew.-% Terephtalsäure als Kettenregler analog zu Beispiel 3 polymerisiert. Die Temperatur der ersten Reaktionszone wurde auf 245°C 10 eingestellt. Die übrigen Versuchsbedingungen von Beispiel 3 wurden beibehalten. Es wurde kein Titandioxid zugesetzt.

Das Produkt hatte eine Rel. Viskosität von 2,71 und einen Gehalt an (chemisch gebundener) Terephtalsäure von 19 mMol/kg. Der Rest- 15 feuchtegehalt betrug 0,021 Gew.-%.

Beispiel 5a

Caprolactam mit einem Wassergehalt von 0,6 Gew.-% wurde mit 0,37 20 Gew.-% Terephtalsäure als Kettenregler analog zu Beispiel 3 polymerisiert. Die Temperatur der ersten Reaktionszone wurde auf 251°C eingestellt. Die übrigen Versuchsbedingungen von Beispiel 3 wurden beibehalten. Es wurde kein Titandioxid zugesetzt.

25 Das Produkt hatte eine Rel. Viskosität von 2,67 und einen Gehalt an (chemisch gebundener) Terephtalsäure von 25 mMol/kg. Der Restfeuchtegehalt betrug 0,091 Gew.-%.

Beispiel 5b

30 Caprolactam mit einem Gehalt von 0,5 Gew.-% Wasser und 0,26 Gew.-% Adipinsäure als Kettenregler wurde analog Beispiel 3 polymerisiert. Der Durchsatz betrug 35 kg/h. Die Temperatur der ersten Reaktionszone wurde auf 250°C eingestellt. Es wurde kein 35 Titandioxid zugesetzt.

Das Produkt hatte eine relative Viskosität von 2,67 und einen Gehalt an chemisch gebundener Adipinsäure von 20 mMol/kg. Der Restfeuchtegehalt betrug 0,018 Gew.-%.

40

Beispiel 5c

Caprolactam wurde unter Zusatz von 0,5 Gew.-% Wasser, 0,81 Gew.-% Lithiumsalz der 5-Sulfoisophthalsäure als Kettenregler und 45 0,18 Gew.-% Titandioxid polymerisiert. Das Produkt hatte nach der Extraktion mit siedendem Wasser und anschließender Trocknung eine

15

relative Viskosität von 2,55, einen Titandioxidgehalt von 0,20 Gew.-% und einen Restfeuchtegehalt von 0,031 Gew.-%.

B Schnellspinnen von Polycaprolactam

5

Beispiel 6

Das in Beispiel 1 hergestellte Polycaprolactam wurde mit einer Schmelze-Temperatur von 265°C (a) bei 4500 m/min und (b) bei 5500 m/min versponnen. Die RV des Fadens betrug 2,48. Der Spinntiter betrug bei (a) dtex 50 f 12 und (b) dtex 41 f 12. Die bei einer Spinnengeschwindigkeit von 4500 m/min erhaltenen und anschließend verstreckten Fäden hatten einen Titer von dtex 44 f 12.

15 Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse.

Vergleichsbeispiel 1

Der Versuch aus Beispiel 6 wurde mit einem handelsüblichen Polycaprolactam (Kettenregler : Propionsäure, Gehalt im Produkt = 40 mmol/kg; RV = 2,37; Titandioxid-Gehalt = 0,3 Gew.-%; elastische Nachgiebigkeit $11,5 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$; Restfeuchtigkeitsgehalt 0,044 Gew.-%) unter sonst gleichen Bedingungen wiederholt.

25 Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse.

Beispiel 7

Das in Beispiel 2 hergestellte Polycaprolactam wurde mit einer Schmelze-Temperatur von 265°C (a) bei 5500 m/min und (b) bei 6000 m/min versponnen. Die RV des Fadens betrug 2,31. Der Spinntiter betrug (a) dtex 42 f 12 und (b) dtex 43 f 12.

Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse.

35

Vergleichsbeispiel 2

Der Versuch aus Beispiel 7 wurde mit dem gleichen handelsüblichen Polycaprolactam aus Vergleichsbeispiel 1 unter sonst gleichen Bedingungen wiederholt.

Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse.

Beispiel 8

45

16

Das in Beispiel 3 hergestellte Polycaprolactam wurde mit einer Schmelze-Temperatur von 275°C und (a) bei 4500 m/min, (b) bei 5500 m/min und (c) bei 6000 m/min versponnen. Die RV des Fadens betrug 2,79. Der Spinntiter betrug (a) dtex 54 f 12, (b) dtex 51 f 12 und (c) dtex 52 f 12. Der Strecktiter war dtex 45 f 12, die Spinnngeschwindigkeit 4500 m/min.

Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse.

10 Vergleichsbeispiel 3

Der Versuch aus Beispiel 8 wurde mit einem handelsüblichen Polycaprolactam (Kettenregler : Propionsäure, Gehalt im Produkt = 20 mMol/kg; $R\bar{V}$ = 2,68; elastische Nachgiebigkeit $10,0 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$;

15 Restfeuchtigkeitsgehalt 0,012 Gew.-%) unter sonst gleichen Bedingungen wiederholt.

Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse.

20 Beispiel 9

Das in Beispiel 4 hergestellte Polycaprolactam wurde mit einer Schmelze-Temperatur von 275°C bei 4500 m/min versponnen. Die RV des Fadens betrug 2,83. Der Spinntiter war dtex 54 f 12. An-

25 schließend wurde auf einer Strecktexturiermaschine (Fa. Barmag FK 6L-10) bei 600 m/min und einer Heizertemperatur von 180°C bei einem D:Y-Verhältnis von 2,33 zu HE-Garn strecktexturiert (Scheibenkombination und Anordnung: Ceratex Vollkerámikscheiben in der Anordnung 1-5-1).

30

Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse.

Vergleichsbeispiel 4

35 Der Versuch aus Beispiel 9 wurde mit dem handelsüblichen Polycaprolactam aus Vergleichsbeispiel 3 (Restfeuchtegehalt 0,017 Gew.-%) unter sonst gleichen Bedingungen wiederholt.

Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse.

40

Beispiel 10

Das in Beispiel 5a hergestellte Polycaprolactam wurde mit einer Schmelze-Temperatur von 275°C bei 5500 m/min versponnen. Die RV

45 des Fadens betrug 2,69. Der Spinntiter betrug dtex 54 f 12.

Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse.

Vergleichsbeispiel 5

- 5 Der Versuch aus Beispiel 10 wurde mit einem handelsüblichen Polycaprolactam (Kettenregler : Propionsäure, Gehalt im Produkt = 20 mMol/kg; RV = 2,66; elastische Nachgiebigkeit $10,0 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$; Restfeuchtigkeitsgehalt 0,098 Gew.-%) unter sonst gleichen Bedingungen wiederholt.

10

Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse.

Beispiel 11

- 15 Ein analog zu Beispiel 5a hergestelltes Polycaprolactam (0,37 Gew.-% Terephthalsäure als Kettenregler, Relative Viskosität 2,67, Gehalt an chemisch gebundener Terephthalsäure im Endprodukt 25 mMol/kg, Restfeuchtegehalt von 0,02 Gew.-%) wurde bei einer Schmelzetemperatur von 275°C bei 4500 m/min versponnen. Die RV des
- 20 Fadens betrug 2,78. Der Spinntiter betrug dtex 54 f 12. Anschließend wurde auf einer Strecktexturiermaschine (Fa. Barmag, FK6L-10) bei 800 m/min, einer Heizertemperatur von 180°C mit einer Scheibenkombination Ceratex 1-5-1 und einem D:Y-Verhältnis von 2,2 strecktexturiert.

25

Tabelle 6 zeigt die Ergebnisse.

Vergleichsbeispiel 6

- 30 Der Versuch aus Beispiel 11 wurde mit einem handelsüblichen Polycaprolactam (Kettenregler: Propionsäure, Gehalt im Produkt = 20 mMol/kg; RV = 2,68; Restfeuchtegehalt 0,017 Gew.-%) unter sonst gleichen Bedingungen wiederholt.

- 35 Tabelle 6 zeigt die Ergebnisse.

Vergleichsbeispiel 7 (analog zu DE-A 40 19 780)

Polycaprolactam, hergestellt analog zu Beispiel 4 der

- 40 DE-A 40 19 780, mit einer relativen Viskosität von 2,36, einem Gehalt an Titandioxid von 0,03 Gew.-% und einem Restfeuchtegehalt von 0,04 Gew.-%, wurde in einem Extruder (Barmag 3E, 3-Zonen-Schnecke 30 mm Durchmesser mit LTM-Teil (Low-Temperature-Mixing), L/D = 24) bei 269°C aufgeschmolzen und durch Düsen (13 Loch, Loch-
- 45 durchmesser 0,20 mm, Kapillarlänge 0,40 mm) gepreßt. Anschließend wurden die Fäden in einem Blasschacht (Länge 1500 mm, mit Queranblasung) mit Luft von 24°C und 40% relativer Feuchtigkeit abge-

18

kühlt und anschließend durch einen Fallschacht von 2200 mm Länge zur Aufspulung geführt.

Die Aufspulung erfolgte galettenlos mit einem Spulkopf der
5 Fa. Barmag, (SW46 SSD) bei 4250 m/min. Der Spinntiter war dtex 56 f 13.

Der Abstand Düse-Öler betrug 1300 mm.

10 Die Verstreckung erfolgte kalt auf einer Streckzwirnmaschine (Fa. Rieter, J5/10a) mit 605 m/min zum Strecktiter dtex 44 f 13.

Tabelle 7 zeigt die Ergebnisse.

15 Vergleichsbeispiel 8

Der Versuch aus Vergleichsbeispiel 7 wurde mit handelsüblichem Polycaprolactam (Kettenregler: Propionsäure, Gehalt im Pro-
dukt = 40 mMol/kg; RV = 2,36, Titandioxid: 0,03%, Restfeuchtig-
20 keitsgehalt: 0,04 Gew.-%) unter sonst gleichen Bedingungen wiederholt.

Beispiel 12

25 Das in Beispiel 5b hergestellte Polycaprolactam wurde mit einer Schmelzetemperatur von 275°C (a) bei 4500 m/min, (b) 5500 m/min und (c) 6000 m/min versponnen. Die RV des Fadens betrug 2,78. Der Spinntiter betrug bei (a) dtex 53 f 12, (b) dtex 53 f 12 und (c) dtex 54 f 12. Die bei einer Spinn-
geschwindigkeit von 4500 m/min
30 erhaltenen und anschließend verstreckten Fäden hatten einen Titer von dtex 44 f 12.

Tabelle 8 zeigt die Ergebnisse.

35 Beispiel 13

Das in Beispiel 5c hergestellte Polycaprolactam wurde mit einer Schmelzetemperatur von 275°C (a) bei 4500 m/min, (b) 5500 m/min und (c) 6000 m/min versponnen. Die RV des Fadens betrug 2,57. Der
40 Spinntiter betrug bei (a) dtex 54 f 12, (b) dtex 54 f 12 und (c) dtex 55 f 12. Die bei einer Spinn-
geschwindigkeit von 4500 m/min erhaltenen und anschließend verstreckten Fäden hatten einen Titer von dtex 44 f 12.

45 Tabelle 8 zeigt die Ergebnisse.

Vergleichsbeispiel 9

Die Versuche aus Beispiel 12 und 13 wurden mit einem handelsüblichen Polycaprolactam (Kettenregler: Propionsäure; Gehalt im Produkt: 20 mMol/kg; RV: 2,72; Restfeuchtegehalt: 0,033 Gew.-%) unter sonst gleichen Bedingungen wiederholt.

Tabelle 8 zeigt die Ergebnisse.

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 1: Beispiel 6 und Vergleichsbeispiel 1

	Beispiel 6		Vergleichsbeispiel 1	
	(a)	(b)	(a)	(b)
Abzugsgeschwindigkeit m/min	4500	5500	4500	5500
POY (preoriented yarn) feinheitbez. Höchstzugkraft cN/dtex	4,5	4,6	4,3	4,2
Höchstzugkraftdehnung %	57	53	58	54
Verstreckte Fäden feinheitbez. Höchstzugkraft cN/dtex	4,8		4,6	
Höchstzugkraftdehnung %	38		38	
Streckfehler/100 kg	0,3		1,0	
Schärfehler/100 km	0,02		0,03	

Das Beispiel 6 zeigt, daß die feinheitbezogene Höchstzugkraft der Fäden höher liegt und die Weiterverarbeitung mit einer geringeren Fehlerzahl erfolgte als beim Vergleichsbeispiel 1.

Tabelle 2: Beispiel 7 und Vergleichsbeispiel 2

	Beispiel 7		Vergleichs- beispiel 2	
	(a)	(b)	(a)	(b)
Abzugsgeschwindigkeit	5500	6000	5500	6000
POY (preoriented yarn)				
feinheitbez. Höchstzugkraft	4,8	4,8	4,2	4,4
Höchstzugkraftdehnung				
	55	51	54	50
Laterale Kristalldicke	4,7	5,9	8,0	9,4

In diesen Beispielen liegt die feinheitbezogene Höchstzugkraft der Fäden (POY) um 9-14 % höher als bei Fäden aus dem Stand der Technik.

Tabelle 3: Beispiel 8 und Vergleichsbeispiel 3

	Beispiel 8			Vergleichsbeispiel 3		
	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)
Abzugsgeschwindigkeit	m/min	4500	5500	6000	4500	5500
POY (preoriented yarn)		4,19	4,39	4,43	3,72	3,81
feinheitsbez. Höchstzugkraft	cN/dtex					
Höchstzugkraftdehnung	%	72	62	56	75	66
Laterale Kristalldicke	[nm]	9,1			10,5	
Verstreckte Fäden						
feinheitsbez. Höchstzugkraft	cN/dtex	4,73			4,38	
Höchstzugkraftdehnung	%	39			36	

Diese Beispiele zeigen, daß die feinheitsbezogene Höchstzugkraft der erfindungsgemäßen Fäden (POY) auch bei ihrem relativ geringen Dicarbonsäuregehalt im POY um 3-18 % höher liegt als beim Vergleichsmaterial und daß bei Abzugsgeschwindigkeiten von 6000 m/min eine weitere Steigerung der Werte eintritt.

Tabelle 4: Beispiel 9 und Vergleichsbeispiel 4

	Beispiel 9	Vergleichs- beispiel 4
POY (preoriented yarn)		
feinheitbez. Höchstzugkraft cN/dtex	4,45	3,79
Höchstzugkraftdehnung %	70	78
<u>Strecktexturierte Fäden</u>		
Streckverhältnis	1:1,25	1:1,31
Titer	45 f 12	43 f 12
feinheitbez. Höchstzugkraft cN/dtex	4,8	4,4
Höchstzugkraftdehnung %	29	29
Einkräuselung E %	59	59
Kennkräuselung K %	43	41
Kräuselbeständigkeit B %	84	77

In diesem Beispiel liegen die feinheitbezogenen Höchstzugkräfte der erfindungsgemäßen Fäden (POY) um 19 % und im strecktexturierten Garn um 9 % höher als beim Vergleichsmaterial. Die Kräuselbeständigkeit ist bei den erfindungsgemäßen Polycaprolactamfäden wesentlich erhöht (9 %).

Tabelle 5: Beispiel 10 und Vergleichsbeispiel 5

	Beispiel 10	Vergleichs- beispiel 5
POX (preoriented yarn)		
feinheitsbez. Höchstzugkraft cN/dtex	4,9	4,5
Höchstzugkraftdehnung %	53,9	55,5

Das Beispiel demonstriert die ausgezeichnete feinheitsbezogene Höchstzugkraft der erfindungsgemäßen Fäden im Vergleich zum Stand der Technik. Wie das Beispiel zeigt, ist die Kombination von hoher Festigkeit und niedriger Höchstzugkraftdehnung, die durch Verwirbelung noch reduziert werden kann, für POY ungewöhnlich. Es zeigt die hervorragende Eignung der erfindungsgemäßen Fäden zur direkten Weiterverwendung, d.h. ohne zusätzliche Verstreckung, als POY "ready to use" ("as spun").

Tabelle 6: Beispiel 11 und Vergleichsbeispiel 6

	Beispiel 11	Vergleichs- beispiel 6
POY (preoriented yarn)		
feinheitbez. Höchstzugkraft cN/dtex	4,27	3,79
Höchstzugkraftdehnung %	66	78
Laterale Kristalldicke [nm]	7,7	10,5
<u>Strecktexturierte Fäden</u>		
Streckverhältnis	1:1,25	1:1,31
Titer	45 f 12	43 f 12
feinheitbez. Höchstzugkraft cN/dtex	4,90	4,36
Höchstzugkraftdehnung %	30	29
Einkräuselung E %	57	58
Kennkräuselung K %	40	39
Kräuselbeständigkeit B %	83	76

In diesem Beispiel liegt die feinheitbezogene Höchstzugkraft der erfindungsgemäßen Fäden im strecktexturierten Garn um 12 % höher als beim Vergleichsmaterial. Die Kräuselbeständigkeit ist um 9 % erhöht und zeigt die Eignung der erfindungsgemäßen Fäden auch für hohe Strecktexturierungsgeschwindigkeiten.

Tabelle 7: Vergleichsbeispiele 7 und 8

	Vergleichs- beispiel 7	Vergleichs- beispiel 8
POY		
feinheitsbez. Höchstzugkraft [cN/dtex]	4,43	4,31
Höchstzugkraftdehnung [%]	68	68
Verstreckte Fäden:		
feinheitsbez. Höchstzugkraft [cN/dtex]	4,95	4,98
Höchstzugkraftdehnung [%]	35	34
Streckfehler/100 kg	1,1	0
Schärfehler/100 km	0,31	0.17

Diese Vergleichsbeispiele zeigen, daß bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 4250 m/min und einer RV von 2,36 im Falle des Dicarbonsäure-geregelten Produktes (Vergl.-Bsp. 7) die feinheitsbezogene Höchstzugkraft des POY nur um 2,8 % besser ist als bei einem Monocarbonsäure-geregelten Produkt. Dies liegt noch innerhalb der Bestimmungsgenauigkeit. Bei den verstreckten Fäden läßt sich keine Verbesserung gegenüber einem Produkt aus dem Stand der Technik (Vergl.-Bsp. 8) erkennen.

Tabelle 8: Beispiel 12, 13 und Vergleichsbeispiel 9

	Beispiel 12			Beispiel 13			Vergleichs- beispiel 9		
	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)
Abzugsgeschwindigkeit [m/min]	4500	5500	6000	4500	5500	6000	4500	5500	6000
POY (preoriented yarn) feinheitsbez. Höchstzugkraft [cN/dtex]	4,6	4,6	4,7	4,6	4,8	4,8	4,1	4,2	4,1
Höchstzugkraftdehnung [%]	70	61	54	68	59	54	77	65	60
verstreckte Fäden feinheitsbez. Höchstzugkraft [cN/dtex]	5,3			5,5			4,9		
Höchstzugkraftdehnung [%]	39			36			40		

In diesen Beispielen liegen die feinheitsbezogene Höchstzugkraft der Fäden im POY und verstreckten Fäden um 8 bis 17 % höher als bei Fäden aus dem Stand der Technik.

Patentansprüche

1. Fäden mit einer relativen Viskosität RV von 2,0 bis 3,0 (gemessen bei einer Konzentration von 1 g Fäden pro 100 ml in 96 gew.-%iger Schwefelsäure) auf der Basis von Polycaprolactam, erhältlich durch
- (a) Extrudieren einer im wesentlichen aus Polycaprolactam bestehenden Schmelze durch eine Spinndüse, so daß Polycaprolactamfilamente gebildet werden;
- (b) Abkühlen der so hergestellten Filamente und
- (c) Abziehen der abgekühlten Filamente mit einer Geschwindigkeit von mindestens $[3600 + 1250 \cdot (3,0 - RV)]$ m/min, und
- wobei das verwendete Polycaprolactam in Gegenwart von mindestens einer Dicarbonsäure, ausgewählt aus der Gruppe aus
- C₄-C₁₀-Alkandicarbonsäuren,
 - C₅-C₈-Cycloalkandicarbonsäuren,
 - Benzol- und Naphthalindicarbonsäuren, die bis zu zwei Sulfonsäuregruppen tragen können und deren Carbonsäuregruppen nicht benachbart sind,
 - N-C₁-C₆-Alkyl-N,N-di(C₄-C₁₀-alkancarbonsäure)amin,
 - 1,4-Piperazin-di(C₁-C₁₀-alkancarbonsäure)
- hergestellt wurde.
2. Fäden gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polycaprolactam in Gegenwart von mindestens einem N,N-Di-(C₁-C₆-alkyl)amino-(C₂-C₁₂-alkyl)amin hergestellt wurde.
3. Fäden gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Fäden eine Höchstzugkraftdehnung von höchstens 100% aufweisen.
4. Verfahren zur Herstellung von Fäden mit einer relativen Viskosität RV von 2,0 bis 3,0 (gemessen bei einer Konzentration von 1 g Fäden pro 100 ml in 96 gew.-%iger Schwefelsäure) auf der Basis von Polycaprolactam gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

29

- (a) eine im wesentlichen aus Polycaprolactam bestehende Schmelze durch eine Spinnndüse extrudiert, so daß Polycaprolactamfilamente gebildet werden;
- (b) die so hergestellten Filamente abkühlt und
- (c) die abgekühlten Filamente mit einer Geschwindigkeit von mindestens $[3600 + 1250 \cdot (3,0 - RV)]$ m/min abzieht,

wobei das verwendete Polycaprolactam in Gegenwart von mindestens einer Dicarbonsäure, ausgewählt aus der Gruppe aus

10

- C_4 - C_{10} -Alkandicarbonsäuren,
- C_5 - C_8 -Cycloalkandicarbonsäuren,
- Benzol- und Naphthalindicarbonsäuren, die bis zu zwei Sulfonsäuregruppen tragen können und deren Carbonsäuregruppen nicht benachbart sind,
- N - C_1 - C_6 -Alkyl- N,N -di(C_4 - C_{10} -alkancarbonsäure)amin,
- 1,4-Piperazin-di(C_1 - C_{10} -alkancarbonsäure)

15

hergestellt wurde.

20

5. Verfahren zur Herstellung von Fäden auf der Basis von Polycaprolactam gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Polycaprolactam verwendet, das in Gegenwart von mindestens einem N,N -Di-(C_1 - C_6 -alkyl)amino-(C_2 - C_{12} -alkyl)amin oder einem primären C_4 - C_{12} -Alkylamin oder C_6 -Aryl- C_1 - C_4 -alkylamin hergestellt wurde.

25

6. Fäden gemäß den Ansprüchen 1 bis 5.

7. Verwendung der gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 hergestellten Fäden zur Herstellung von Fasern und Flächengebilden.

30

8. Fasern und Flächengebilde gemäß Anspruch 7.

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP93/01304

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁵ : D01F 6/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁵ : D01F; D01D; C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A, 0462476 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 27 December 1991 see example 4 & DE, A, 4019780 (cited in the application)	1,4,6-8
A	US, A, 3386967 (IAN C. TWILLEY) 4 June 1968 (cited in the application) see the whole document	1,4,6-8
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8713, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A, AN 87-090833 & JP, A, 62041313 (TEIJIN KK) 23 February 1987 see abstract	1-8
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 7312, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A, AN 73-16920U & JP, B, 48008524 (TEIJIN LTD) see abstract	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 August 1993 (04.08.93)

Date of mailing of the international search report

18 August 1993 (18.08.93)

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP93/01304

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p> DATABASE WPI Section Ch, Week 8339, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A, AN 83-774175 & JP, A, 58141211 (TEIJIN KK) 22 August 1983 see abstract ----- </p>	1,4,6-8

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9301304
SA 74560

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

04/08/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0462476	27-12-91	DE-A- 4019780	02-01-92
		CA-A- 2044387	22-12-91
		JP-A- 4226132	14-08-92
		US-A- 5149758	22-09-92

US-A-3386967		BE-A- 675293	16-05-66
		CH-A- 478862	30-09-69
		DE-A- 1595253	05-03-70
		FR-A- 1463736	
		GB-A- 1117947	
		NL-A- 6600662	20-07-66

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/01304

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Kl. 5 D01F6/60		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	D01F ; D01D ; C08G	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	EP,A,0 462 476 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 27. Dezember 1991 siehe Beispiel 4 & DE,A,4 019 780 in der Anmeldung erwähnt ---	1,4,6-8
A	US,A,3 386 967 (IAN C. TWILLEY) 4. Juni 1968 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1,4,6-8
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8713, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A, AN 87-090833 & JP,A,62 041 313 (TEIJIN KK) 23. Februar 1987 siehe Zusammenfassung ---	1-8
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p style="text-align: center;">-/-</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipis oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
04.AUGUST 1993		18.08.93
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
EUROPAISCHES PATENTAMT		TARRIDA TORRELL J.B.

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 7312, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A, AN 73-16920U & JP,B,48 008 524 (TEIJIN LTD) siehe Zusammenfassung ----	1-8
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8339, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A, AN 83-774175 & JP,A,58 141 211 (TEIJIN KK) 22. August 1983 siehe Zusammenfassung -----	1,4,6-8

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9301304
SA 74560

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04/08/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0462476	27-12-91	DE-A- 4019780	02-01-92
		CA-A- 2044387	22-12-91
		JP-A- 4226132	14-08-92
		US-A- 5149758	22-09-92

US-A-3386967		BE-A- 675293	16-05-66
		CH-A- 478862	30-09-69
		DE-A- 1595253	05-03-70
		FR-A- 1463736	
		GB-A- 1117947	
		NL-A- 6600662	20-07-66

EPO FORM P003

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82